

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

1
DERWENT-ACC-NO: 1981-68739D

DERWENT-WEEK: 198138

\~4~COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD\~14~

TITLE: Cleaning aluminium alloy articles - in soln. contg. free fluoride ions, phosphate ions, chelating agent and surfactant

INVENTOR-NAME:

PRIORITY-DATA: 1979JP-0172061 (December 29, 1979)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | |
|---------------|------------------|----------|-----|
| PAGES | MAIN-IPC | | |
| JP 56096083 A | August 3, 1981 | N/A | 004 |
| N/A | | | |
| JP 82007235 B | February 9, 1982 | N/A | 000 |
| N/A | | | |

INT-CL_(IPC): C23G001/22

ABSTRACTED-PUB-NO: JP56096083A

BASIC-ABSTRACT: An Al or Al alloy article is cleaned in a soln. contg. free fluoride ions 0.01-1.0 g/l, orthophosphoric ions 0.5-50 g/l, a chelating agent 0.01-5 g/l and a surfactant 0.1-10 g/l. The soln. is kept at pH 4.0-6.0.

Process is useful for removing Al powder or oil residuals which adhere onto an Al surface during the working or annealing step of an Al (alloy) article. In the soln., a passive film of the Al (alloy) article is destroyed by fluoride ions, and the residuals are sepd. by the surfactant.

F ion source may be NH₄F, NaF, KF, NaSiF₆, NaBF₄, K₂SiF₆, KBF₄, HF, H₂SiF₆, HBF₄, etc. The chelating agent may be condensed phosphoric acid, organic acid or their salts with alkali metal. An article is treated by being dipped in or sprayed with the soln. Soln. is kept at a temp. from room temp. to 80 deg.C, pref. 50-70 deg.C. Treating period is 1-120 secs.

ABTX:

Process is useful for removing Al powder or oil residuals which adhere onto an Al surface during the working or annealing step of an Al (alloy) article. In

the soln., a passive film of the Al (alloy) article is destroyed by fluoride ions, and the residuals are sepd. by the surfactant.

ABTX:

F ion source may be NH_4F , NaF , KF , NaSiF_6 , NaBF_4 , K_2SiF_6 , KBF_4 , HF , H_2SiF_6 , HBF_4 , etc. The chelating agent may be condensed phosphoric acid, organic acid or their salts with alkali metal. An article is treated by being dipped in or sprayed with the soln. Soln. is kept at a temp. from room temp. to 80 deg.C, pref. 50-70 deg.C. Treating period is 1-120 secs.

PAT-NO: JP356096083A
DOCUMENT- JP 56096083 A
TITLE: WASHING METHOD FOR ALUMINUM OR ALUMINUM
PUBN-DATE: August 3, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------|---------|
| NAGAEI, YOSHIO | |
| MIYATA, | |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|--------------------|---------|
| NIPPON PARKERIZING | N/A |

APPL-NO: JP54172061
APPL- December 29,

INT-CL C23G001/22

US-CL- 134/40, 134/41,

ABSTRACT:

PURPOSE: To remove adhered oil or Al powder from the surface of Al without spoiling or etching the Al surface, by using aqueous soln. contg. free fluorine ions, orthophosphoric acid ions, chelating agent, and surfactant as the washing soln. for the surface of Al.

CONSTITUTION: Working oil or fat and Al powder etc. adhered to the surface of product made by rolling, stamping, or deep drawing Al or Al alloy are removed by washing. For the washing soln. is used a soln. having the following composition: 0.01~1.0g/l NH₄F, NaF, HF, etc. in terms of free fluorine ions, 0.5~50g/l orthophosphoric acid ions, 0.01~5g/l chelating agent such as pyrophosphoric acid, aliphatic carboxylic acid, gluconic acid, 0.1~10g/l nonionic, anionic, or cationic surfactant. The working soln. is adjusted at 4.0~6.0pH with NH₄OH, NaOH, HCl, H₃PO₄ etc., and is used to wash Al products by immersion or spray method at room temp. ~80°C for 1~120sec.

COPYRIGHT: (C)1981, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—96083

⑤ Int. Cl.³
C 23 G 1/22

識別記号 庁内整理番号
7011—4K

⑬ 公開 昭和56年(1981)8月3日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ アルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄
方法

⑯ 特 願 昭54—172061

⑰ 出 願 昭54(1979)12月29日

⑱ 発 明 者 永栄義勇
綾瀬市陵西 1—17—10

⑲ 発 明 者 宮田政徳

川崎市高津区鷺沼 2—6—5 弥
生荘103号

⑳ 出 願 人 日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋 2 丁目16番
8 号

㉑ 代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄
方法

2. 特許請求の範囲

遊離フッ素イオン 0.01 ~ 1.0 g/l、オルソ
リン酸イオン 0.5 ~ 50 g/l、キレート剤 0.01
~ 5 g/l 及び界面活性剤 0.1 ~ 10 g/l を含む PH
4.0 ~ 6.0 の水溶液で表面処理することを特徴と
するアルミニウムまたはアルミニウム合金の洗浄
方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウムまたはアルミニウム合
金（以下アルミニウムと称す）の表面洗浄方法、
特に圧延、プレス又は深絞り例えば、食缶製造時
におけるドロ잉アンドアイアニング及びそ
の他の方法により加工されたアルミニウムの表面
に付着しているアルミニウム粉末や成型油等を除
去するための洗浄方法に関するものである。

従来より表面に付着したアルミニウム粉末や成

型油を除去するため硫酸—クロム酸系による酸洗
浄方法又はアルカリシリケート系によるアルカリ
系洗浄方法が行なわれてきた。前者のアルカリシ
リケート系の洗浄方法は、被処理物のアルミニウ
ム及び洗浄処理装置に対して低腐食性であるが、
アルミニウム表面に SiO_2 の被覆物を形成するた
めその後製品化するための工程で酸、アルカリに
よるエッチング処理あるいはアルマイト処理する
場合、不均一に仕上つて外観にムラが発生したり
又処理後大気中にさらされると白錆発生や変色す
るという欠点があつた。

一方後者の硫酸—クロム酸系の洗浄方法は、通
常アルミニウム地金を溶解しながら付着している
成型油を除去して表面を洗浄するため、アルミニ
ウム地金を著しくエッチングするほか処理装置の
うち特に洗浄液の加熱管が腐食されやすいという
欠点があつた。また 6 価クロム化合物を使用して
いるため還元工程を有する廃水処理設備が必要と
なり装置又は設備がコストアップとなる欠点も有
している。

本発明はこれらの欠点を除去するためになされたものであつて、その目的はアルミニウムに対しエッチングが少なくして洗浄性に優れ且つアルミニウムの光沢を損ねることなく、防錆性を付与するアルミニウム又はアルミニウム合金の洗浄方法を提供しようとするものである。

この目的を達成するためになされた本発明は、フッ素イオン、オルソリン酸イオン、キレート剤及び界面活性剤を含有するPH 4.0～6.0の水溶液でアルミニウム又はアルミニウム合金の表面を洗浄する方法であつて、この洗浄機構及び防錆効果付与の機構は、明確でないが次の様なことが推定される。即ち通常アルミニウムの表面には安定な不働態皮膜ができており、この不働態皮膜に汚染物質及び油等が吸着していると考えられ、フッ素イオンがこの不働態皮膜を破壊することによつて界面活性剤による汚染物質及び油等の除去効果を著しく向上させている。

又、本発明の方法に使用される水溶液の成分であるオルソリン酸イオンは、アルミニウムが最も

- 3 -

なく、1.0 g/l以上添加しても増加分の効果は認められないが、処理液中にAl³⁺イオンが蓄積した場合遊離フッ素イオンとアルミニウムが反応してAlF₆³⁻錯イオンを形成するためAlF₆³⁻に相当するフッ素量を余分に増加させる必要がある。遊離フッ素イオンとしては、NH₄F、NaF、KF、NaSiF₆、NaBF₄、K₂SiF₆、KBF₄、HF、H₂SiF₆、HBF₄等が挙げられる。

本発明のキレート剤は、水道水及び工業用水中に含有するCaイオンを封鎖するために使用しておりアルミニウムの変色防止に効果がある。このキレート剤は、縮合イオン酸や有機酸及びそれらのアルカリ金属等で縮合リン酸としてはピロリン酸、トリポリリン酸等がある。有機酸としては、脂肪族カルボン酸のグルコン酸やクエン酸、酒石酸、アミノポリカルボン酸のエチレンジアミン4酢酸、芳香族カルボン酸の安息香酸サリチル酸アミン及びその誘導体のエチレンジアミンやN-N'ジエチレンジアミン、トリエタノールアミン、アミノ酸のグリシンザルコシン等が挙げられる。使

腐食され難いPH 4.0～6.0酸性域で緩衝作用を有し、被処理物近傍でのPHの変動を抑制して、アルミニウムのエッチング防止や洗浄性の低下の防止に役立つと共に、洗浄ビルダーとしても作用し界面活性剤による汚染物質及び油等をアルミニウム表面から脱離させる作用を有するものと考えられる。更にオルソリン酸イオンは、フッ素イオンが不働態皮膜を破壊した後に露出するアルミニウム地金表面と作用し、リン酸アルミニウム皮膜を形成することによりアルミニウムに防食性を付与するものと思われる。

オルソリン酸イオンの含有量は0.5～50 g/l好ましくは5～20 g/lである。0.5 g/l以下では洗浄効果が少なく、又50 g/l以上添加しても増加分の均等にプラスされた洗浄効果は認められないので無駄である。

本発明の方法に使用される水溶液組成物の遊離フッ素イオン含有量は0.01～1.0 g/lで、好ましくは0.1～0.5 g/lである。0.01 g/l以下ではアルミニウム表面の不働態皮膜の破壊作用が少

- 4 -

用濃度は0.01～5 g/lで好ましくは0.1～1 g/lが良好で、0.01 g/lでは水道水及び工業用水に含むCaイオンを完全に封鎖できないためアルミニウムの表面を変色する傾向があり、5 g/l以上は増加分の変色防止効果は認められない。

更に本発明の方法に使用される洗浄液は、界面活性剤を含有する。この界面活性剤としては、非イオン系、陰イオン系、陽イオン系及び両性イオン系界面活性剤を使用し、その使用量は0.1～10 g/l、好ましくは0.5～2 g/lである。0.1 g/l以下では洗浄性が低下し10 g/l以上では増加分の洗浄効果は認められない。

使用される洗浄液のPHは4.0～6.0、好ましくは4.5～5.5である。PH 4以下ではアルミニウム地金や処理装置に対して、エッチングが著しくアルミニウムの表面の光沢を損ねるため好ましくない。PH 6.0以上では、洗浄効果が減少する。PHの調整はアルカリ又は酸を用いる。アルカリとしてはNH₄OH、LiOH、NaOH、KOH、(NH₄)₂CO₃、LiCO₃、NaCO₃、K₂CO₃等を挙

げることができ、酸では HCl 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3BO_3 及び水溶性有機酸等が挙げられる。

本発明による洗浄方法は、浸漬法とスプレー法のいずれでもよい。洗浄処理の温度は室温～80℃好ましくは50～70℃が良く、処理時間は被処理物の汚染状態によつて異なるが通常1～120秒でよい。

本発明の方法に使用する洗浄液の濃度管理は、全酸度（アルカリによる中和滴定）又はPHあるいは電気伝導度と遊離フッ素イオン量は、フッ素イオンメーターの測定により容易に行うことができる。

以下本発明の洗浄方法について実施例を挙げて説明する。

実施例 1

フッ化カリウム10g（フッ素イオンとして3.3g）、無水リン酸第1ナトリウム180g、トリエタノールアミン2g、非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンノニル

フェノールエーテル 燬点52℃）10gを水10ℓに溶解し水酸化カリウムでPH 5.5に調整した後70℃に加熱した。水溶液について下記項目の試験を行った。

(1)、洗浄力判定試験

圧延油の付着した100mm×150mm×0.3mmのアルミニウム合金（5052材）を上記実施例組成の洗浄液で3、10、60秒間スプレー方式により処理した後、水洗し水ぬれ面積により洗浄性判定試験を行った。その結果を後述の第1表に示す。洗浄力判定は下記に示す5点が最も優れている。

| 評価点 | 洗 浄 性 |
|-----|------------|
| 1 点 | 水ぬれ面積25%以下 |
| 2 点 | 26～49% |
| 3 点 | 50～75% |
| 4 点 | 76～99% |
| 5 点 | 100% |

(2)、エツピング減量試験

50mm×150mm×0.3mmのアルミニウム合金

— 7 —

（5052材）をあらかじめトリクレン蒸気脱脂、エタノール布拭き再びトリクレン蒸気脱脂を行いアルミニウム表面を洗浄にした後、上記実施例組成の洗浄液10ℓ中にあらかじめ0.1gの桁迄秤量した上記試験片10枚を10分間浸漬した後、浸漬前後の重量差からエツピング減量測定を行った。その結果を後述の第1表に示す。

(3)、湿潤試験

100mm×150mm×0.3mmのアルミニウム合金（5052材）を上記実施例組成の洗浄液にてスプレー法により60秒間スプレー洗浄を行った後水洗い次いで乾燥した。上記試験片についてJIS-Z-0228による湿潤試験を行った。判定は白錆及び変色のパーセントで示す。その結果を後述の第2表に示す。

実施例 2

フッ化水素酸の55%水溶液2g（フッ素イオンとして1.1g）、無水リン酸第1カリウム50g、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム1g、非イオン系界面活性剤（ポリオキシエチレンポリオキ

シプロピレンノニルフェノールエーテル 燬点52℃）10gを水10ℓに溶解し、水酸化ナトリウムでPH 5.0に調整した後60℃に加熱した水溶液について実施例1と同一項目の試験を行った。その結果を後述の第1表、第2表に示す。

対照例 1

リン酸第1ナトリウム180g実施例1と同じ非イオン系界面活性剤10gを水10ℓに溶解し70℃に加熱した水溶液について実施例と同一条件で洗浄力判定試験、エツピング減量試験、湿潤試験を行った。その結果を後述の第1表、第2表に示す。

対照例 2

粉末 酸1号ナトリウム180g実施例1と同じ非イオン系界面活性剤10gを水10ℓに溶解し70℃に加熱した水溶液について実施例と同一条件で洗浄力判定試験、エツピング減量試験、湿潤試験を行った。その結果を後述の第1表、第2表に示す。

対照例 3

硫酸100g、クロム酸0.1gを実施例1と同じ非イオン系界面活性剤10gを水10ℓに溶解し70℃

— 9 —

—457—

— 10 —

に加熱した水溶液について実施例1と同一条件で洗淨力試験、エツダング減量試験、湿潤試験を行った。その結果を後述の第1表、第2表に示す。

第 1 表

| 試験方法 処理時間 | 洗淨力判定試験(5点満点) | | | エツダング減 量試験 (mg/m^2) |
|--------------|---------------|------|------|---|
| | 3 秒 | 10 秒 | 60 秒 | |
| 実施例 1 | 5 点 | 5 | 5 | 4 1 |
| 実施例 2 | 5 | 5 | 5 | 5 5 |
| 対照例 1 | 2 | 3 | 5 | 4 3 |
| 対照例 2 | 4 | 5 | 5 | 5 |
| 対照例 3 | 3 | 4 | 5 | 2 5 0 |

第 2 表

| 試験方法 処理時間 | 湿 潤 試 験 | |
|--------------|------------|--|
| | 24 時 間 | |
| 実施例 1 | 白錆及変色の発生なし | |
| 実施例 2 | 白錆及変色の発生なし | |
| 対照例 1 | 50 % 白錆及変色 | |
| 対照例 2 | 80 % | |
| 対照例 3 | 60 % | |